

JP-A-6-287385

published on October 11, 1994

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287385

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	LEM	9166-4 J		
C 0 8 K 5/10	KGY	7242-4 J		
5/13	KHA	7242-4 J		
5/17	KHE	7242-4 J		
C 0 8 L 9/02	LBJ	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-72200

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72)発明者 野田 修康

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(72)発明者 田村 彰朗

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(72)発明者 遠藤 文郎

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 低温時の剛性の変化が小さく、高弾性を有し、しかも長期耐候性の暴露においても吹き出しが発生しない低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物の提供を目的とする。

【構成】 A) 平均重合度1500以上の塩化ビニル系樹脂100重量部、B) アクリロニトリルを20～50重量%含有し、かつ部分架橋度10～95%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体10～300重量部、C) 耐寒性可塑剤10～60重量部、D) 汎用可塑剤30～200重量部、およびE) 抗酸化剤0.02～2重量部を含有してなる低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

## \* \* 【請求項1】

- A) 平均重合度1500以上の塩化ビニル系樹脂 100重量部、  
 B) アクリロニトリルを20～50重量%含有し、かつ部分架橋度10～95%  
 のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体 10～300重量部、  
 C) 耐寒性可塑剤 10～60重量部、  
 D) 汎用可塑剤 30～200重量部、  
 E) 抗酸化剤 0.02～2重量部、

を含有してなることを特徴とする低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば自動車のグラスラン、トランクおよびボンネットパッキン材等、または建材用のパッキン材等に使用される樹脂組成物に係り、特に低温環境条件下で使用される場合においても剛性変化の少ない高弾性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】軟質の塩化ビニル樹脂は加工しやすく、しかも安価であることから日用雑貨を初めとして自動車部品に至るまで、その成形品は幅広く使用されている。このような用途として用いられる上記の樹脂に、可塑剤等の添加剤を含有させて自動車用あるいは建材用のパッキン材等としての使用も近年行われてきている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の技術では、パッキン材等として用いる場合、低温（特に気温0℃以下）になると使用される塩化ビニル樹脂の剛性が高くなるため、これによってパッキン材等自体が硬くなって弾性機能が低下し、その役割を十分に果たすことができないという欠点があった。例えば、自※30

- A) 平均重合度1500以上の塩化ビニル系樹脂 100重量部、  
 B) アクリロニトリルを20～50重量%含有し、かつ部分架橋度10～95%  
 のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体 10～300重量部、  
 C) 耐寒性可塑剤 10～60重量部、  
 D) 汎用可塑剤 30～200重量部、  
 E) 抗酸化剤 0.02～2重量部、

を含有してなる低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物を要旨とするものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高弾性樹脂組成物を構成するA成分として用いられる塩化ビニル系樹脂は平均重合度が1500以上、好ましくは2000～5000の範囲である。これが1500未満であると弾性が低下し、圧縮永久歪に問題があり、また8000を超えると溶解性が非常に悪く、加工性に問題があるので好ましくない。

【0008】この塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルとこれに共重合されるモノマーとの単量体混合物を懸濁重合、乳化重合、塊状重合させて得られるものが挙げられ、この塩化ビニルと共重合されるビニル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビ

※ 自動車等のパッキン材として使用する場合には、0℃以下になると硬くなり、弾性機能がなくなるため、水漏れや走行時のガラスの固定不良によるガタツキが発生するという不利があった。

【0004】このため、比較的低温性の優れた可塑剤を使用したり、あるいは配合された可塑剤にさらに低温性の優れた二次可塑剤を添加したりしてこのような欠点の改善を図っているが、耐候性劣化による可塑剤の吹き出しやクラックが発生するなどして上記の欠点を解決するには至らなかった。

【0005】したがって、本発明は上記従来の問題点を解決しようとするもので、低温時の剛性の変化が小さく、高弾性を有し、しかも長期耐候性の暴露においても吹き出しが発生しない低温剛性を改善した高弾性樹脂組成物の提供を課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、塩化ビニル系樹脂に、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、耐寒性可塑剤、汎用可塑剤および抗酸化剤を特定量含有させることにより上記課題を改善できることを見出し発明を完成させた。すなわち、本発明は、

ニルなどのビニルエステル類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、ジブチルフマレート、ジエチルフマレートなどのフマレート酸エステル類などが例示される。

【0009】本発明の高弾性樹脂組成物において、B成分として用いられるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体は、得られる樹脂組成物の熱変形やゴム弾性を付与・向上させるために添加するもので、これにはアクリロニトリルを20～50重量%含有し、かつ部分架橋度が10～95%のものが用いられる。このアクリロニトリルの含有量が20重量%未満であると耐熱性および塩化ビニル系樹脂への相溶性が悪くなり、50重量%を超え

ると硬度が高くなるため反撥弾性および可撓性が悪くなるので、20～50重量%の範囲、好ましくは30～45重量%の範囲のものである。また、このときのムーニー粘度は30～88ML1+4(100℃)、好ましくは40～70ML1+4(100℃)のものが望ましい。

【0010】このようにアクリロニトリルを特定量含有したアクリロニトリル-ブタジエン共重合体は、その部分架橋度が10%未満では加熱変形を向上させるのに十分な架橋度とはならず、95%を超えるものは重合上不可能であるので部分架橋度10～95%、好ましくは60～90%の範囲のものである。

【0011】なお、この部分架橋度は、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100gをテトラヒドロフラン(THF)100cc中に添加し、23℃で24時間攪拌して混合させた後、この混合液を200メッシュのろ紙で濾過し、60℃で15時間乾燥した残渣の%で表される。

【0012】このB成分としてのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体の配合割合は、上記した塩化ビニル系樹脂100樹脂に対して10重量部未満では、得られる成形品の加熱変形およびゴム弾性付与効果が不充分となり、300重量部を超えると流動性が悪くなるため、得られる成形品の表面に凹凸が生じたりして外観が悪くなり、加工性も低下するので、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を10～300重量部、好ましくは20～250重量部配合することが望ましい。

【0013】本発明の高弾性樹脂組成物において、C成分として用いられる耐寒性可塑剤は、脂肪族二塩基酸エステルであり、例えばセバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジオクチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソクチル、セバシン酸ジブチル、テトラヒドロフタル酸ジオクチルが挙げられ、一種または二種以上で使用され、上記の塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、耐寒性可塑剤10～90重量部、好ましくは15～75重量部添加される。この添加量が10重量部未満であると低温剛性効果がなく、90重量部を超えると、可塑剤の吹き出しを抑えることができない。

【0014】D成分として用いられる汎用可塑剤としては、フタル酸エステルなどがあり、例えばジオクチルフタレート、ジイソクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレートなどが挙げられ、上記の塩化ビニル系重合体100重量部に対して、汎用可塑剤30～200重量部、好ましくは50～150重量部添加される。この添加量が30重量部未満であると高弾性を得るためには硬すぎ、C成分の可塑剤だけでは十分な弾性を得られないという問題があり、200重量部を超えると塩化ビニル系樹脂の可塑剤吸収能の限界に近く、C成分の可塑剤の吹き出しが発生するという問題がある。

【0015】また、E成分として用いられる抗酸化剤としては、アミン系、キノリン系、モノフェノール系、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、亜リン酸エステル系等の抗酸化剤が挙げられ、上記塩化ビニル系樹脂に対して、0.02～2重量部、好ましくは0.03～1.5重量部添加される。この添加量が0.02重量部未満であると劣化防止効果がなく、2重量部を超えると効果が平衡になりコストアップとなる。

10 【0016】本発明の高弾性樹脂組成物は、上記した5成分に加えて、必要に応じて安定剤を添加することができる。この安定剤は塩化ビニルの耐候性を疎外しないものであればどのようなものでもよい。また、この安定剤以外にも塩化ビニル用として採用できる紫外線吸収剤、無機充填剤、顔料、滑剤、加工助剤、発泡剤、難燃剤、防煙剤、防敵剤、抗菌剤、等の添加剤を必要に応じて混合してもよい。

【0017】これらの各成分からなる本発明の高弾性樹脂組成物は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどの通常的手段によって混合配合され、押出機、ロールバンバリーミキサー等の通常の押出機などにより成形加工される。

【0018】

【実施例】

実施例1～4および比較例1～7

表1に示した各成分を配合した樹脂組成物を下記の方法により物性試験を行ない、その結果を表1に示した。なお、使用する各成分の詳細は次のとおりである。

【0019】(成分)

30 A. 塩化ビニル系樹脂(信越化学工業社製、平均重合度2500)

B-1. アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ケミカルガムP-83、グッドイヤー社製、アクリロニトリル33重量%含有、部分架橋度86%) B-2. アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR、グッドイヤー社製、アクリロニトリル30重量%含有、部分架橋度6%)

C. 汎用可塑剤 (ジオクチルフタレート[DOP])

D. 耐寒性可塑剤(セバシン酸ジオクチル[DOS])

40 E. 抗酸化剤 (ビスフェノール系抗酸化剤)

F. 安定剤 (Ba-Zn系安定剤)

【0020】評価試験方法

20Lスーパーミキサーで90℃にドライアップさせて配合物を作成し、6インチロールを用いて140℃で8分間混練してロールシートとし、これをプレスで、温度170℃、8分の条件で厚さ2mmのシートにし、試験用のサンプルとした。

50 【0021】(加工性試験)上記の方法によって作成された配合物を16インチロールで混練した後、これをシートベレタイザーを用いてベレットにした。このベレッ

トを30mmL/D26スクリーン圧縮比3.0の押出機で、厚さ2mmで幅20mmのシートを成形し、熔融伸びと外観を下記のように評価した。

◎：外観が平滑で熔融伸びが有るもの

○：外観が平滑でやや劣るか熔融伸びが低いもの

×：外観が悪く熔融伸びもないもの

【0022】（吹き出し）前述した試験用サンプルを23℃で1000時間放置して表面のベタツキを観察し、下記のように評価した。

◎：ベタツキなし ○：ややベタツキあり ×：ベタツキが大きい。 10

【0023】（耐候性吹き出し）前述した試験用サンプルをサンシャインウエザオメーターを用いて63℃で800時間照射したときの表面のベタツキを観察し、下記のように評価した。

◎：ベタツキなし ○：ややベタツキあり ×：ベタツ

キが大きい。

【0024】（耐候性クラック）前述した試験用サンプルをサンシャインウエザオメーターを用いて63℃で800時間照射したときの表面のベタツキを観察し、下記のように評価した。

◎：クラックの発生なし

○：クラックの発生が若干見られる

×：大きいクラックの発生が非常に多く見られる

【0025】（圧縮永久歪み）前述した試験用サンプルをJIS K-6301により、70℃で22時間行い、圧縮永久歪みを評価した。

【0026】（低温剛性率）前述した試験用サンプルをJIS K-6301により、-40℃で行ない、低温剛性率を評価した。

【0027】

【表1】

	実 施 例				比 較 例						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
塩化ビニル (P=2500)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ケミカルガムP-83	100	100	200	200	200	350	5	-	200	200	100
NBR (部分架橋度6%)	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
汎用可塑剤(DOP)	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	210
耐寒性可塑剤(DOS)	50	30	50	50	50	50	50	50	95	5	10
ビスフェノール系抗酸化剤	0.4	0.4	0.4	0.8	0.01	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ba-Zn 系安定剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
圧縮永久歪み%	38	38	35	35	35	31	57	58	-	35	-
吹き出し	○	○	○	○	○	○	○	-	x	○	x
耐候性吹き出し	○	○	○	○	x	○	○	-	-	○	-
耐候性クラック	○	○	○	○	x	○	○	-	-	○	-
加工性	○	○	○	○	○	x	○	-	-	○	-
低温剛性率 $\times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$	0.2	0.1	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	-	-	6.2	-

各成分・重量部

試験評価

【0028】

【発明の効果】本発明の高弾性樹脂組成物によれば、前述したように各成分が特定割合で配合されているので、低温時の剛性変化が小さく、高弾性を有しており、しか

40 も実施例での物性試験においても全て満足できるので、実用上きわめて良好な高弾性樹脂組成物を提供することができる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**